

**Рецензия на книгу R. Klockenkaemper and A. von Bohlen
“Total-reflection X-ray fluorescence analysis and related
methods”, Second Edition. John Wiley & Sons Inc.,
New Jersey, 2015, 519 pp.
ISBN 978-1-118-46027-6**

Ревенко А.Г.*

Институт земной коры СО РАН, Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128

**Адрес для переписки: Ревенко Анатолий Григорьевич, E-mail: xray@crust.irk.ru*

Поступила в редакцию 9 марта 2016 г.

Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением (РФА с ПВО) в настоящее время занимает важное место среди таких конкурентоспособных методов элементного спектрального анализа, как пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия, электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. В работе представлена информация о монографии R. Klockenkaemper и A. von Bohlen “Total-reflection X-ray fluorescence analysis and related methods”. Это второе издание популярной монографии R. Klockenkaemper (1997). Материал книги обсуждается по главам. По сравнению с первым изданием книга существенно дополнена свежей информацией, опубликованной в работах последних лет, и новым разделом: “Тренды и перспективы развития”. Издание дополнено также информацией о варианте РФА с использованием скользящего падения рентгеновского излучения (GI-XRF). Отмечено, что изложению технологических аспектов выполнения анализа (приготовления образцов к измерениям, регистрации и интерпретации спектров, проведения качественного и количественного анализа) посвящена самая большая глава книги (4 глава, 167 стр.). Представляет интерес обзор современных коммерчески доступных спектрометров РФА с ПВО. Авторы подготовили добротное справочное руководство, полезное как для начинающих, так и для квалифицированных специалистов. Представляется, что книга будет востребована в лабораториях академических и отраслевых институтов, а также в лабораториях промышленных предприятий.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением, рецензия на книгу.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2016, vol. 20, no. 1, pp. 62-66

DOI: 10.15826/analitika.2015.20.1.008

**Review of a book by R. Klockenkaemper and A. von Bohlen
“Total-reflection X-ray fluorescence analysis and related
methods”, Second Edition. John Wiley & Sons Inc.,
New Jersey, 2015, 519 pp.
ISBN 978-1-118-46027-6**

Revenko A.G.*

Institute of the Earth's Crust, SB RAS, ul. Lermontova, 128, Irkutsk, 664033, Russian Federation

**Corresponding author: Anatoly G. Revenko, E-mail: xray@crust.irk.ru*

Submitted 09 March 2016

The total reflection X-ray fluorescence analysis takes presently an important place among such competitive methods of elemental spectral analysis as flame atomic absorption spectrometry, electrothermal atomic

absorption spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. The book gives information about the monograph by R. Klockenkaemper and A. von Bohlen "Total-reflection X-ray fluorescence analysis and related methods". This is the second edition of the popular monograph by R. Klockenkaemper (1997). The materials of the book are discussed chapter by chapter. Compared to the first edition the book is essentially completed by up-to-date information, published in the papers of recent years, and a new section: "Trends and Prospects for Development". The edition is also completed by information on XRF variant using grazing incidence of X-rays (GI-XRF). It is noted that the largest chapter of the book (Chapter 4, 167 p.) is dedicated to the presentation of technological aspects of making analysis (sample preparation for measurement, registering and interpreting spectra, and carrying out qualitative and quantitative analysis). The review of current commercially available total reflection XRF spectrometers is of interest. The authors have prepared well made reference guide, useful both for beginners and for skilled scientists. It seems that the book will be in demand in the laboratories of academic and branch institutes, as well industrial enterprises.

Key words: total-reflection X-ray fluorescence analysis, TXRF, review of book

За последние 5 лет опубликовано несколько монографий по рентгенофлуоресцентному анализу (РФА) [1-5]. Публикации [1, 2] – это фактически сборники статей, объединённых по тематическому признаку. В небольших по объёму монографиях [3, 4] рассматриваются проблемы возбуждения рентгеновской флуоресценции [3] и особенности её применения для анализа минерального сырья [4]. В монографии R. Klockenkaemper и A. von Bohlen [5] подробно обсуждены различные аспекты РФА с полным внешним отражением (РФА с ПВО или TXRF в англоязычном варианте). Необходимо отметить, что, несмотря на большое число обзоров по тематике РФА с ПВО, например, [6, 7] в российских журналах и [8-10] в зарубежных, они не могут отменить важность и актуальность издания монографий.

Развитие РФА можно охарактеризовать данными о публикациях в этой области аналитической химии. Число всех статей по РФА, начиная с 1970 г. оставалось постоянным в течение 20 лет на уровне около 100 статей в год и возрастало в геометрической прогрессии после 1990 г. до скорости 2500 статей в год [5, 11]. В период с 1970 по

1985 г., TXRF статьи появлялись только спорадически. Однако после 1986 г. их число выросло взрывообразно от примерно 3 до примерно 125 статей в год с большими колебаниями. В общей сложности 1250 статей были опубликованы в области TXRF. Интересно отметить, что восемь авторов связаны с 30 % всех опубликованных в этой области работ [5]. Метод РФА с ПВО быстро развивался и его возможности существенно расширились. Он стал высокопроизводительным вариантом классического РФА. Для многих элементов пределы обнаружения находятся на уровне пикограммов и даже ниже. В общем, все элементы за исключением элементов с малыми атомными номерами Z могут быть зарегистрированы данным методом. РФА ПВО в настоящее время занимает важное место среди таких конкурентоспособных методов элементного спектрального анализа, как пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия (FAAS), электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия (ET-AAS), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) и оптическая эмиссионная спектрометрия с индук-

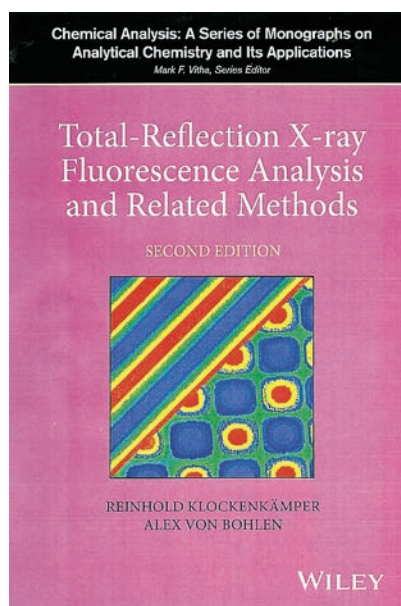


Рис. 1. Обложка монографии "Total-reflection X-ray fluorescence analysis and related methods"



Рис. 2. Reinhold Klockenkaemper



Рис. 3. Alex von Bohlen

тивно-связанной плазмой (ICP-OES). В 1991 г. за вклад в развитие РФА с ПВО R. Wobrauschek, H. Aiginger, H. Schwenke и J. Knoth присуждена престижная премия Бунзена-Кирхгофа DASP (Deutscher Arbeitskreis für Angewandte Spektroskopie, Немецкая рабочая группа по прикладной спектроскопии).

Презентация рассматриваемой в настоящем обзоре монографии (рис. 1) R. Klockenkaemper (рис. 2) и A. von Bohlen (рис. 3) [5] состоялась на 15th International Conference on Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods (TXRF2013) в г. Осака, Япония. Это второе издание популярной книги R. Klockenkaemper [12]. По сравнению с первым изданием книга существенно дополнена как свежей информацией, опубликованной в работах последних лет, так и новым разделом: “Тренды и перспективы развития”. Издание дополнено также информацией о варианте РФА с использованием скользящего падения рентгеновского излучения (**GI-XRF**).

Основной текст книги предваряют список сокращений и список обозначений, а в конце её представлен предметный указатель (19 стр.), наличие которого существенно облегчает поиск нужной читателю информации.

Физические основы РФА описаны в первой главе (83 ссылки, 78 стр.). Первые два параграфа этой главы посвящены изложению истории открытия рентгеновских лучей, отдельным этапам становления РФА и разработки рассматриваемого в книге варианта РФА с полным внешним отражением (РФА с ПВО). Уделено внимание особенностям этого варианта. Далее авторы приводят сведения о природе рентгеновских лучей и вариантах источников возбуждения: рентгеновские трубки и синхротронное излучение.

Представлена информация о взаимодействии рентгеновского излучения с веществом: поляризация рентгеновских лучей, ослабление рентгеновских лучей, фотоэлектрическое поглощение, изменение направления рентгеновских лучей, отражение, преломление и дисперсия, дифракция и закон Брэгга. Более подробно обсуждено явление полного внешнего отражения.

Физические принципы полного внешнего отражения, важные для реализации этого варианта рентгенофлуоресцентного анализа, представлены в главе 2 (41 ссылка, 50 стр.).

В третьей главе рассмотрены особенности спектрометров для РФА с ПВО и РФА со скользящим углом падения излучения (74 ссылки, 79 стр.). В настоящее время большинство рентгеновских спектрометров работают в варианте с волновой дисперсией, но количество энергодисперсионных спектрометров быстро растёт. По оценке авторов [5] в мире используется около 25 000 спектрометров с волновой дисперсией и только 5000 энергодисперсионных. Установки с полным внешним отражением являются более эффективными и около 600 приборов в настоящее время находят-

ся в эксплуатации. В книге подробно рассмотрены требования, предъявляемые к отдельным элементам спектрометров с ПВО. Мы не будем останавливаться на этом, так как подобная информация представлена в нашем обзоре 2010 г. [6].

В качестве возбуждающих источников в РФА-спектрометрах с ПВО применяются острофокусные рентгеновские трубки, трубки с вращающимся анодом, рентгеновские трубки с воздушным охлаждением, а также и источники синхротронного излучения (**СИ**). Авторы монографии приводят таблицы с характеристиками 80 используемых в наши дни синхротронных объектов с их названиями, местонахождением и адресами в Интернете, данными ввода в эксплуатацию, параметрами орбиты (между 25 м и 3 км), количеством рабочих станций (beamlines) (как правило, около 10), максимальной энергии электронов (от 0.01 до 18 ГэВ). Некоторые методические особенности варианта РФА с ПВО и СИ обсуждены в работах [8, 13].

Кремний-дрейфовые детекторы с термоэлектрическим охлаждением открыли новую страницу в истории развития и применения РФА с ПВО. Были разработаны модели портативных спектрометров, весом от 8 до 40 кг.

Четвёртая глава - это самая большая глава книги (97 ссылок, 167 стр.). В этой главе изложены технологические аспекты приготовления образцов к измерениям, регистрации и интерпретации спектров, проведения качественного и количественного микро- и следового анализа. В заключительных параграфах этой главы даны рекомендации по исследованию поверхности и тонких слоёв.

В 5 главе представлены области применения РФА с ПВО (92 стр.). Отдельно рассмотрены экологические и геологические приложения (твёрдые частицы, загрязнения воздуха, биомониторинг, геологические образцы), биологические и биохимические (напитки: вода, чай, кофе, муст и вино; растительные и эфирные масла, одноклеточные организмы и биомолекулы), медицинские, клинические и фармацевтические приложения (кровь, плазма, сыворотка и другие жидкости организма, образцы биотканей, лекарственные средства), применение в промышленности (чистые реагенты, кремний и диоксид кремния высокой чистоты, ультрачистый алюминий, высокочистые керамические порошки, ядерно-физические материалы, углеводороды и их полимеры, загрязнения поверхностей, характеристика наноструктурированных образцов), применение в криминалистике и исследование предметов, представляющих историческую и художественную ценность (пигменты, краски и лаки, металлы и сплавы, осколки стекла, наркотики и различные варианты отравления). В этой главе книги приведено самое большое число ссылок (219).

В 6 главе “Эффективность и оценка” (119 ссылок, 50 стр.) рассмотрен широкий спектр вопросов: общие затраты на установку приборов и эксплуата-

ционные затраты, надёжность определений, результаты межлабораторных испытаний, преимущества и ограничения, полезность и конкурентоспособность РФА с ПВО и GI-XRF, параметры коммерчески доступных инструментов. Отмечается, что в последнее десятилетие рынок приборов РФА с ПВО значительно изменился. Две крупные компании прекратили существование, другие две прекратили выпуск подобных установок. Сделан обзор современных коммерчески доступных инструментов пяти производителей и поставщиков полных спектрометров РФА с ПВО (ATI, Bruker, G.N.R., OurStex и Rigaku). Перечислены различные поставщики установок, источников возбуждения, монохроматоров, детекторов и их особенности. Половина инструментов оснащена рентгеновскими трубками высокой мощности, поэтому они нуждаются в водяном охлаждении; другая половина имеет маломощные трубки с воздушным охлаждением. Большинство инструментов используют многослойные кристаллы для монохроматизации возбуждающего излучения, только для одного варианта прибора используется рентгеновский волновод, и все эти новые приборы комплектуются SDD детекторами вместо Si(Li)-детекторов.

Подробно обсуждается вклад Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) в развитие РФА с ПВО. МАГАТЭ управляет тремя лабораториями: в Монако, в Вене, и в Зайберсдорфе (Австрия). Последняя публикует ежемесячный бюллетень по деятельности лабораторий и государств-членов МАГАТЭ. Основными целями являются деятельность в области ядерных аналитических методов, РФА и РФА с ПВО, а также работы по мониторингу состояния окружающей среды. Проводятся совещания, региональные и межрегиональные учебные курсы и семинары. Мероприятия организуются с целью международного сотрудничества и междисциплинарных применений. МАГАТЭ поддерживает техническое сотрудничество и совместные проекты по всему миру, особенно для развивающихся стран-членов. Модуль Wobrauschek, например, распространён с помощью МАГАТЭ примерно в 40 развивающихся странах во всём мире.

В заключительной 7 главе "Тренды и перспективы развития" (154 ссылки, 68 стр.) изложено понимание авторами возможностей дальнейшего улучшения характеристик варианта РФА с ПВО и варианта РФА с использованием скользящего падения рентгеновского излучения (GI-XRF). Обсуждены инструментальные изменения для источников возбуждения рентгеновского излучения и направления совершенствования формирования потока рентгеновского излучения с помощью рентгеновской капиллярной оптики и волноводов. Уделено внимание проблеме модернизации используемых методик анализа и разработке комбинированных методов.

Таким образом, монография R. Klockenkaemper и A. von Bohlen содержит как вводную справочную информацию для начинающих специалистов так

и даёт подробное обсуждение различных аспектов РФА с полным внешним отражением для квалифицированных специалистов (в том числе преподавателей аналитической химии). Представляется, что она будет востребована в лабораториях как академических, так и отраслевых институтов, а также в лабораториях промышленных предприятий.

ЛИТЕРАТУРА

1. X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology. Ed. M.S. Shackley. New York, Dordrecht, Heidelberg, London: Springer, 2011. 230 p.
2. X-Ray Spectroscopy. Ed. Sh.K. Sharma. Rijeka: In-Tech, 2012. 280 p.
3. Павлинский Г.В. Рентгеновская флуоресценция: монография. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2013. 85 с.
4. Бахтияров А.В., Савельев С.К. Рентгенофлуоресцентный анализ минерального сырья. СПб: Изд-во С.-Петербургского ун-та, 2014. 132 с.
5. Klockenkaemper R., von Bohlen A. Total-reflection X-ray fluorescence analysis and related methods. Second Edition. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2015. 519 p.
6. Ревенко А.Г. Особенности методик анализа геологических образцов с использованием рентгенофлуоресцентных спектрометров с полным внешним отражением (TXRF) // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 2. С. 42-64.
7. Алов Н.В. Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением: физические основы и аналитическое применение (Обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 1. С. 4-14.
8. Synchrotron radiation induced TXRF / C. Strelt [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2008. V. 23. P. 792-798.
9. Von Bohlen A. Total-reflection X-ray fluorescence and grazing incidence X-ray spectrometry – Tools for micro- and surface analysis. A review // Spectrochim. Acta. 2009. V. 64B, № 10. P. 821-832.
10. Pashkova G.V., Revenko A.G. A Review of Application of Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry to Water Analysis // Applied Spectroscopy Reviews. 2015. V. 50, № 6. P. 443-473. DOI: 10.1080/05704928.2015. 1010205
11. Injuk J., Van Grieken R. Literature trends in x-ray emission spectrometry in the period 1990-2000 - a review // X-Ray Spectrom. 2003. V. 32, № 1. P. 35-39.
12. Klockenkemper R. Total-reflection X-ray fluorescence analysis. New York: Wiley Interscience, 1997. 245 p.
13. Revenko A.G. Specific features of X-ray fluorescence analysis techniques using capillary lenses and synchrotron radiation // Spectrochim. Acta. Part B. 2007. V. 62, № 7. P. 567-576.

REFERENCES

1. X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology. Ed. M.S. Shackley. New York, Dordrecht, Heidelberg, London: Springer, 2011. 230 p.
2. X-Ray Spectroscopy. Ed. Sh. K. Sharma. Rijeka: In-Tech, 2012. 280 p.
3. Pavlinskii G.V. *Rentgenovskaia fluorestsentsiia: monografiia* [X-ray fluorescence: monograph]. Irkutsk: Irkutskii Gos. Univ., 2013. 85 p. (in Russian).
4. Bakhtiarov A.V., Savel'ev S.K. *Rentgenofluorestsentyi analiz mineral'nogo syr'ia* [XRF analysis of mineral raw materials]. St. Petersburg: Sankt-Peterburgskii Gos. Univ., 2014. 132 p. (in Russian).

5. Klockenkamper R., von Bohlen A. *Total-reflection X-ray fluorescence analysis and related methods*. Second Edition. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2015. 519 p.
6. Revenko A.G. [Features of techniques of the analysis of geological samples using total reflection X-ray fluorescence spectrometers (TXRF)]. *Analitika i Kontrol'* [Analytics and Control], 2010, v. 14, no. 2, pp. 42-64 (in Russian).
7. Alov N.V. [Total reflection X-ray fluorescence analysis: the principal physics and analytical application (Review)]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Material diagnostics], 2010, v. 76, no. 1, pp. 4-14 (in Russian).
8. Streli C., Wobrowschek P., Meirer F., Pepponi G. Synchrotron radiation induced TXRF. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, vol. 23, pp. 792-798. DOI: 10.1039/b719508g
9. Von Bohlen A. Total-reflection X-ray fluorescence and grazing incidence X-ray spectrometry – Tools for micro- and surface analysis. A review. *Spectrochim. Acta*, 2009, vol. 64B, no. 10, pp. 821-832. DOI: 10.1016/j.sab.2009.06.012
10. Pashkova G.V., Revenko A.G. A Review of Application of Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry to Water Analysis. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2015, vol. 50, no. 6, pp. 443-473. DOI: 10.1080/05704928.2015. 1010205
11. Injuk J., Van Grieken R. Literature trends in x-ray emission spectrometry in the period 1990-2000 - a review. *X-Ray Spectrom.*, 2003, vol. 32, no. 1, pp. 35-39. DOI: 10.1002/xrs.606
12. Klockenkamper R. *Total-reflection X-ray fluorescence analysis*. New York: Wiley Interscience, 1997. 245 p.
13. Revenko A.G. Specific features of X-ray fluorescence analysis techniques using capillary lenses and synchrotron radiation. *Spectrochim. Acta*, 2007, vol. 62B, no. 7, pp. 567-576. DOI: 10.1016/j.sab.2007.04.019